

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 824 264

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 01 06047

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/00, A 61 K 7/027, 7/031, 7/032

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.05.01.

③⑩ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.11.02 Bulletin 02/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : MONDET JEAN et FERRARI VERONI-
QUE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION A PHASE GRASSE LIQUIDE GELIFIEE PAR UN POLYMERE SEMI-CRISTALLIN.

⑤⑦ L'invention se rapporte à une composition contenant
au moins une phase grasse liquide structurée par au moins
un polymère à bas point de fusion, semi-cristallin à structure
organique, solide à température ambiante et ayant une tem-
pérature de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un sque-
lette polymérique et b) au moins une chaîne organique
latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristal-
lisable faisant partie du squelette dudit polymère, ledit poly-
mère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre
supérieure à 2 000, la phase grasse liquide et le polymère
formant un milieu physiologiquement acceptable.

Cette composition se présente en particulier sous forme
d'un stick déposant sur les matières kératiniques et notam-
ment les lèvres un film brillant, non collant et couvrant.

FR 2 824 264 - A1

BEST AVAILABLE COPY



La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres du visage des êtres humains, contenant une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère particulier et se présentant notamment sous forme d'un stick de rouge à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant, couvrant et non collant.

Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir rigidifiée ; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration peut être obtenue à l'aide de particules solides ou charges. Malheureusement, ces particules ou charges ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ; en effet, les femmes sont toujours à la recherche d'un rouge à lèvres sous forme de bâton déposant un film de plus en plus brillant.

Par "phase grasse liquide", au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux. Cette phase grasse est macroscopiquement homogène.

La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, sa migration au cours du temps dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres. Par "migration", on entend un débordement de la composition et en particulier de la couleur, hors du tracé initial. Or, une migration importante de la phase grasse liquide, chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres classiques. De plus, les charges permettent de réduire le toucher collant de certaines huiles comme l'huile de ricin ou les poly-isobutènes, généralement utilisés dans les rouges à lèvres.

La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres mais alors, la migration de la phase grasse liquide et/ou le toucher collant de la composition augmentent. Autrement dit, le taux de charges nécessaire à la réalisation d'un stick cosmétiquement acceptable est un frein à la brillance du dépôt. Par ailleurs, les charges ont tendance à dessécher la peau, marquer le relief cutané, en particulier les pores et rides, accentuant ainsi les imperfections locales, ce qui est contraire à l'effet recherché par les femmes en particulier pour un fond de teint aussi bien du visage que du corps humain.

Le demandeur a donc envisagé la fabrication d'un stick, comportant peu ou pas de charges, telles que celles classiquement utilisées en cosmétique. Les charges généralement utilisées dans les domaines cosmétiques et dermatologiques sont les silices, les talcs, les argiles, les kaolins, les poudres de polyamide (Nylon®).

Comme autre agent de structuration utilisé dans les domaines cosmétiques ou dermatologiques, on peut citer les cires. Les cires utilisées jusqu'à présent ont aussi tendance à matifier la composition du fait de leur structure cristalline particulière. Par ailleurs, elles confèrent à la composition un toucher généralement désagréable.

L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement des matières kératiniques comme la peau et/ou les lèvres du visage et/ou les phanères permettant de remédier à ces inconvénients.

- 5 De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers permettait de structurer, même en l'absence de cire classique et de charge, les phases grasses liquides sous forme de stick dont l'application sur les lèvres conduisait à un film brillant, non collant, de bonne couvrance et non migrant.
- 10 L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les crèmes de soin journalier, les baumes à lèvres, les produits de coloration de la peau, et de protection solaire de la peau du visage, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de
- 15 teints notamment coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants notamment en stick, et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners en particulier sous forme de crayon et les mascaras notamment sous forme de pain.
- 20 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition structurée contenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère semi-cristallin à bas point de fusion, à structure organique solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique
- 25 cristallisable faisant partie dudit squelette polymérique, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
- 30 La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel anhydre, solide ou souple. De préférence, elle se présente sous forme anhydre, et plus spécialement sous forme de gel anhydre, notamment coulée en stick ou en coupelle.
- 35 Par "polymère semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable, chaîne pendante ou séquence dans le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Par "polymères", on entend au sens de l'invention des composés comportant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et plus spécialement
- 40 au moins 10 motifs répétitifs. Lorsque la partie cristallisable est une séquence du squelette polymérique, cette séquence cristallisable est de nature chimique différente de celle des séquences amorphes ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un polymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc.
- 45 De façon avantageuse, la composition selon l'invention comprend, de plus, au moins un composé cristallin ou semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C. Par "composé organique" ou "à structure organique", on entend des composés contenant des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et éventuellement des
- 50 hétéroatomes comme S, O, N, P seuls ou en association.

Dans la suite de la description, le ou les polymères semi-cristallins ayant une température de fusion Pf_2 inférieure à 50°C seront dénommés "polymères à bas point de fusion" et le ou les composés cristallins ou semi-cristallins ayant une température de

fusion P_f , supérieure ou égale à 50°C seront dénommés "composés à haut point de fusion". Selon l'invention, le point de fusion peut être mesuré notamment par toute méthode connue et en particulier avec un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

- 5 La structuration ou gélification de la phase grasse liquide selon l'invention est due à une cristallisation du ou des polymères semi-cristallins dans la phase grasse liquide, associés ou non à un ou plusieurs composés cristallins et non pas à une interaction physique du type dipôle ou hydrogène, entre chaînes polymériques telle que décrite dans les documents US-A-5 318 995 (D1) et EP-A-0 550 745 (D2). Pour obtenir un
- 10 épaississement élevé selon D1 et D2, il est nécessaire de former un réseau réticulé, fortement interpénétré, par interactions physiques entre les chaînes des polymères. Ceci est obtenu en utilisant des polymères de masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 100 000. Cette forte réticulation physique des chaînes polymériques conduit à des gels cassants, rigides, qui ne permettent pas le dépôt d'un film sur les matières
- 15 kératiniques et sont difficiles à prendre au doigt. De plus, certains des polymères décrits dans ces documents ne sont pas ou peu solubles dans les huiles classiquement utilisées en cosmétique, ce qui limite leur utilisation.

- Comme composé à haut point de fusion utilisable dans l'invention, on peut citer les cires
- 20 à haut point de fusion comme certaines cires de polyéthylène telle que l'Epolène N-14 vendu par Eastman Chemical Cie, les cires de Carnauba et certaines cires microcristallines comme celles vendues par Tisco sous la marque "Tisco wax 88", ainsi que des polymères semi-cristallins à haut point de fusion. Les polymères semi-cristallins à haut point de fusion sont en particulier des polymères semi-cristallins à structure
- 25 organique, solides à température ambiante et ayant une température de fusion supérieure ou égale à 50°C, comportant a) un squelette organique polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie dudit squelette polymérique, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.

- 30 De préférence, le composé à haut point de fusion est un second polymère semi-cristallin solide organique à haut point de fusion. Il est toutefois possible d'utiliser comme composé à haut point de fusion des polymères cristallins, solides à température ambiante et ayant une température de fusion supérieure à 50°C des polymères statistiques comportant une cristallisation contrôlée, tels que décrits dans le document
- 35 (D3) EP-A-0 951 897 et plus spécialement les produits commerciaux Engage 8 401 et Engage 8 402 de Dupont de Nemours, respectivement de température de fusion de 51°C et 64°C et qui sont des bipolymères statistique éthylène/1-octène.

- 40 L'association d'un ou plusieurs composés à haut point de fusion et notamment de polymères semi-cristallins à haut point de fusion à un ou plusieurs polymères à bas point de fusion permet de conférer à la composition une bonne stabilité dans le temps et en température. Ainsi, il est possible d'obtenir une composition restant macroscopiquement homogène, sans exsudation de la phase grasse liquide, même en atmosphère humide,
- 45 pendant au moins 2 mois à 25°C et pression atmosphérique.

- De plus, les propriétés de non-migration de la composition dans les rides et ridules de la peau notamment autour des lèvres, mais aussi dans les plis de la paupière supérieure et autour des yeux, sont améliorées.

50

Les polymères semi-cristallins à haut et bas point de fusion

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins (à haut ou bas point de fusion) de la composition de l'invention comprennent une masse moléculaire moyenne

en nombre \overline{M}_n allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, par exemple de 4 000 à 150 000, et mieux de 4 000 à 99 000.

- 5 Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention servant d'agent structurant sont des solides, non déformables à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg). Ils sont capables de structurer seuls ou en mélange, la composition sans ajout de tensioactif particulier, ni de charge, ni de cire.

- 10 Selon l'invention les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou les composés à haut point de fusion sont avantageusement solubles dans la phase grasse à au moins 1 % en poids, à une température supérieure à leur température de fusion. En dehors des chaînes ou séquences cristallisables, les séquences des polymères sont amorphes. Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère.

- 20 De préférence, le squelette polymérique des polymères semi-cristallins est soluble dans la phase grasse liquide.

- 25 Selon l'invention le ou les composés semi-cristallins à haut point de fusion sont avantageusement des polymères ayant une température de fusion Pf_1 telle que $50^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^\circ\text{C}$, mieux $55^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^\circ\text{C}$, et de préférence $60^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 130^\circ\text{C}$ et les polymères à bas point de fusion ont avantageusement une température de fusion Pf_2 telle que $30^\circ\text{C} \leq Pf_2 < 50^\circ\text{C}$, et mieux $35^\circ\text{C} \leq Pf_2 \leq 45^\circ\text{C}$. Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

- 30 De façon générale, les polymères à bas point de fusion présentent une température de fusion Pf_2 au moins égale à la température du support kératinique devant recevoir la composition selon l'invention.

- 35 De préférence, les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique.

- 45 Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :
 - les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, dont les monomères sont décrits dans D3.
 - les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,
 50 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document (D4) US-A-5 156 911,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s), tels que décrits dans le document (D5) WO-A-01/19333,
- et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

A) *Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables*

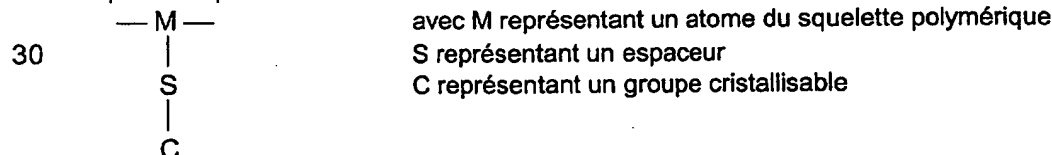
On peut citer en particulier ceux définis dans les documents D4 et D5.

- 10 . Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

- 15 . Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées ci-après avec en particulier la caractéristique d'être solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide, par chauffage au-dessus de leur température de fusion P_f . Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.
- 20 - de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

- 25 a) D'une façon générale les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins. Ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



- 35 Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(\text{CH}_2)_n$ ou $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

- 40 Lorsque les chaînes cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle en C_{14} - C_{24} . Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle
- 45 fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

- 50 Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C_{14} - C_{24} , les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C_{11} - C_{15} , les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en

5 C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

10 Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50 % de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

15 . Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un NN-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le NN-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un
20 monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

25 . Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou le styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l'α-méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

30 Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention expresse.

β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

35 De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs
40 mélanges.

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

45 Il s'agit encore de polymères solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur point de fusion Pf. Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères définis dans le brevet US-A-5 156 911 (D4),

50 - Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

. cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl

norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

. avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,

- 5 . et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène), blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C_2 - C_{16} et mieux en C_2 - C_{12} tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

- 10 - Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à
- 15 température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

- 20 . Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

. Séquence amorphe et lipophile comme : les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

- 25 Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article D6 "Melting behavior of poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 3727-3734 (1999).

- 30 β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article D7 "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).

- 35 γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles D8 "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolécules*, 26, 4640-4645 (1993) et D9 "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068 (1997).

- 40 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général D10 "Crystallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

- 45 Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire
- 50 entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

- 5 A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallins structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure D11 "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.
- 10 i) Les polymères semi-cristallins à bas point de fusion sont notamment : ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9 du brevet (D4) US-A-5 156 911 à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C₅ à C₁₆ de P_{f2} allant de 20°C à 35°C et plus particulièrement de la copolymérisation :
- 15 . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport 1/16/3,
 . d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport 1/19,
 . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport 2,5/76,5/20,
 . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport 5/85/10,
 . d'acide acrylique, de polyoctadécylméthacrylate dans un rapport 2,5/97,5.
- 20 On peut aussi utiliser le polymère Structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document D12 (US-A-5 736 125) de P_{f2} de 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document (D5).
- 25 On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document D13 (US-A-5 519 063) ou D2 (EP-A- 055 0745) et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de
- 30 température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.
- ii) Les polymères semi-cristallins à haut point de fusion sont notamment l'Intelimer décrit dans le document D11 de température de fusion P_{f1} de 56°C, qui est un produit visqueux à température ambiante, imperméable, non-collant.
- 35 On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans les documents D13 et D2 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et
- 40 58°C.
- De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement carboxylique.
- 45 La gélification de la phase grasse est modulable selon la nature des polymères et leurs concentrations respectives et peuvent être telles que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick.
- 50 Le taux de chaque polymère est choisi selon la dureté de la composition désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère peuvent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un solide délitable, présentant en particulier une dureté allant de 100 à 350 gf. Cette dureté peut être mesurée par la méthode dite du "fil à couper le beurre", qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre

DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme-force) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions .

- 5 Cette dureté est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention sous forme coulée notamment en stick résiste bien aux chocs.
- 10 De préférence, la composition de l'invention se présente sous forme d'un stick solide, de dureté allant de 100 gf à 350 gf, mesurée selon la méthode du "fil à couper le beurre". Il est toutefois possible d'utiliser une quantité de polymère semi-cristallin telle que la composition soit sous forme de pâte souple applicable au doigt ou à l'aide d'un applicateur sur les matières kératiniques.
- 15 En pratique, la quantité totale de polymère semi-cristallin représente de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 0,5 à 40 % et encore mieux de 3 à 30 %. De préférence, il représente plus de 10 % en poids de la composition.
- 20 Selon l'invention et de façon avantageuse, le composé à haut point de fusion (cristallin ou semi-cristallin) et celui à bas point de fusion sont dans un rapport en poids allant de 10/90 à 90/10 et mieux de 40/60 à 60/40.
- 25 De façon avantageuse, le rapport pondéral de polymère semi-cristallin à structure organique par rapport à la phase grasse liquide est de 0,20 à 0,60 et mieux de 0,25 à 0,50, pour obtenir un stick dur qui se délite au contact de la peau ou des lèvres et en particulier de dureté allant de 100 à 350 gf.
- 30 Les bâtons ou sticks selon l'invention, lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt brillant, homogène en couleur, non collant, de bonne couverture (c'est-à-dire que la peau ou les lèvres n'apparaît pas sous le maquillage).

La phase grasse liquide

- 35 Avantageusement, la phase grasse liquide, structurée par les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou les polymères semi-cristallins à haut point de fusion, constitue la phase continue de la composition. Cette phase grasse peut contenir une ou plusieurs huiles apolaires ou non ou un mélange d'huile(s) apolaire(s) et d'huile(s) polaire(s).
- 40 Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone, liquides à température ambiante ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyle, les diphenylsiloxanes, des diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes,
- 45 les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, liquides ; les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, liquides, comme les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam® vendu par la société Nippon Oil Fats, le squalane ; leurs mélanges. De préférence, les huiles apolaires utilisées sont des huiles apolaires du type hydrocarboné,
- 50 liquides, d'origine minérale ou synthétique, choisies notamment parmi l'huile de Parleam® (isoparaffine hydrogénée), les isoparaffines, le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, la phase grasse liquide contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.

Par "huile hydrocarbonée", on entend au sens de l'invention des huiles contenant majoritairement des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et en particulier des chaînes alkyle ou alcényle comme les alcanes ou alcènes mais aussi les huiles à chaîne alkyle ou alcényle comportant un ou des groupements éther, ester, hydroxyle ou acide carboxylique.

Il est possible d'ajouter aux huiles apolaires des huiles polaires, les huiles apolaires servant notamment de cosolvant des huiles polaires.

- 10 En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :
- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras (en C_8 à C_{24}) et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
 - les huiles de synthèse de formule R_5COOR_6 dans laquelle R_5 représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 7 à 40 atomes de carbone et R_6 représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 40 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} ;
 - les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
 - les alcools gras en C_8 à C_{26} comme l'alcool oléique ;
 - les acides gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone comme l'acide oléique, linoléique ou linoléinique ;
 - leurs mélanges.
- 35 La phase grasse représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 80 %. Avantagusement, elle représente au moins 60 % du poids total de la composition.

40 Les additifs

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi parmi l'eau éventuellement épaissie par un épaississant ou gélifiant de phase aqueuse, les matières colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les charges, les dispersants, les corps gras pâteux ou les cires autres que les composés à haut point de fusion, les neutralisants, leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition selon les quantités généralement utilisées dans le domaine cosmétique et dermatologique et notamment à raison de 0,01 à 50% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 20%. L'eau peut représenter jusqu'à 70 % du poids total de la composition.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition

selon l'invention, à savoir brillance, non collant, couvrance et non-migration notamment ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

5 La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin de la peau et/ou des phanères ou sous forme d'une composition de protection solaire, de soin du visage ou du corps, d'hygiène corporelle, notamment sous forme de déodorant. Elle se présente alors notamment sous forme non colorée. Elle peut alors être utilisées comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, 10 crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux), d'un shampoing ou d'un après shampoing, d'un produit de protection solaire.

15 La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré en particulier de maquillage de la peau, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, et être en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, un brillant à lèvres ou un crayon à lèvres présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils sous forme de mascara, les sourcils et les cheveux.

20 Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres du visage d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens 25 de l'invention une composition d'aspect, d'odeur, de toucher et éventuellement de goût agréables.

30 Avantageusement, la composition contient une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacrés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % (en matière sèche) du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 % (si présente).

35 Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D & C Red 17, le D & C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D & C Yellow 11, le D & C Violet 2, le D & C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids de la composition et mieux de 0,01 à 6 % (si présents). Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène et peuvent 40 représenter jusqu'à 6 % du poids total de la composition.

45 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane ou de zinc, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium (tels que le D & C red 27, 21, 7, D & C yellow 5, 6, le F D & C blue n°1). Les pigments peuvent représenter de 0 à 40 % (0,01 à 40 %) 50 notamment de 0,5 à 35 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition (si présents).

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica notamment recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés

- colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 25 % (0,05 à 25 %) du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 % (si présents).

Avantageusement, les pigments et les nacrés sont introduits dans la composition sous forme de pâte pigmentaire.

- 10 Par "pâte pigmentaire", on entend au sens de l'invention une dispersion colloïdale concentrée de particules colorées enrobées ou non dans un milieu continu, stabilisée à l'aide d'un agent dispersant ou éventuellement sans agent dispersant.

- 15 L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. La concentration en dispersant généralement utilisée pour stabiliser des particules solides en dispersion et notamment une dispersion colloïdale est de 0,3 à 5 mg/m², de préférence de 0,5 à 4 mg/m², de surface de particules. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des
- 20 particules à disperser. En particulier, on utilise le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglyceryl-2 dipolyhydroxystearate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymuls PGPH par la société HENKEL, l'acide poly(12-hydroxystéarique) vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema, et leurs mélanges. Ces agents
- 25 dispersants peuvent, en outre, être utilisés comme additif, sans pour autant faire partie d'une pâte particulaire ou pigmentaire.

- La dispersion colloïdale est une suspension de particules de taille généralement micronique (<10 µm) dans un milieu continu. La fraction volumique de particules dans
- 30 une dispersion concentrée est de 20 % à 40 %, de préférence supérieure à 30 %.

Les particules dispersées dans le milieu peuvent être constituées de particules minérales ou organiques ou de leurs mélanges tels que ceux décrits précédemment.

- 35 Le milieu continu de la pâte pigmentaire peut être quelconque et contenir tout solvant ou corps gras liquide et leurs mélanges. Avantageusement, le milieu liquide de la pâte pigmentaire est l'une des huiles que l'on souhaite utiliser dans la composition.

- 40 On peut aussi utiliser dans la composition de l'invention au moins une cire telle que celles utilisées jusqu'à ce jour en cosmétique.

- Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C et mieux supérieure à 50°C, pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais
- 45 en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Cette recristallisation dans le mélange peut être responsable de la diminution de la brillance dudit mélange. Aussi, avant
- 50 avantageusement, la composition contient peu ou pas de cires classiques et notamment

moins de 10 %, en poids, de cire classique et mieux moins de 5% par rapport au poids total de la composition.

- 5 Les cires classiques, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines de point de fusion $> 50^{\circ}\text{C}$, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique
- 10 comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch à point de fusion $> 50^{\circ}\text{C}$, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 50°C , les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 50°C .

- 15 Avantageusement, la composition de l'invention contient peu ou pas de charges "matifiantes" et en particulier moins de 5 % de charge matifiante. Ceci est notamment le cas lorsqu'on souhaite obtenir un dépôt brillant sur les matières kératiniques comme les lèvres, les cils et les cheveux. Pour un fond de teint, on peut au contraire utiliser ce type de charges. Une charge matifiante est en général une charge qui absorbe la sueur et/ou
- 20 le sébum de la peau comme les silices, talcs, argiles, kaolins, poudres de polyamide (Nylon®).

- La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être
- 25 fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de fusion, à y ajouter le ou les éventuels composés amphiphiles, les matières colorantes solubles dans le milieu, les pâtes pigmentaires et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, translucide. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou
- 30 directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

- Avantageusement, la composition de l'invention est un rouge à lèvres contenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère à bas point de fusion semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et ayant une
- 35 température de fusion inférieure à 50°C , comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette polymérique du polymère à bas point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable
- 40 pour les lèvres. Avantageusement, ce rouge à lèvres contient une phase grasse continue constituée de tout ou partie de la phase grasse liquide structurée. Avantageusement, ce rouge à lèvres contient un composé de haut point de fusion tel que décrit précédemment et en particulier un second polymère semi-cristallin.

- 45 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres du visage et des phanères des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

- 50 L'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à bas point de fusion semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C , comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable

et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette polymérique de polymère à bas point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable contenant au moins une phase grasse liquide continue, comme agent pour structurer, en l'absence de cire et/ou charge la phase grasse liquide continue sous forme d'un solide de dureté allant de 100 à 350 gf. Il est possible, selon l'invention d'associer à ce polymère de bas point de fusion un composé cristallin ou semi-cristallin à structure organique et solide à température ambiante, ayant une température de fusion au moins égale à 50°C comme par exemple ceux cités précédemment.

L'invention a encore pour objet l'utilisation notamment cosmétique d'une quantité suffisante d'au moins un polymère semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C, comportant i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou séquence organique cristallisable faisant partie du squelette du polymère à haut point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant une phase grasse liquide continue, comme agent pour structurer, en l'absence de cire et/ou de charge, la phase grasse liquide continue sous forme d'un solide de dureté allant de 100 à 350 gf. Il est possible, selon l'invention d'associer à ce polymère de haut point de fusion un composé cristallin ou semi-cristallin à structure organique et solide à température ambiante ayant une température de fusion inférieure à 50°C comme par exemple ceux cités précédemment.

L'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique d'une quantité suffisante d'au moins un polymère semi-cristallin à structure organique à bas point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ ou une séquence organique cristallisable faisant partie du polymère à bas point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable et contenant une phase grasse liquide, pour structurer la phase grasse liquide sous forme d'un solide brillant et/ou non collant et/ou couvrant.

L'invention a encore pour objet l'utilisation notamment cosmétique de l'association d'un premier polymère semi-cristallin à bas point de fusion à structure organique solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ ou une séquence organique cristallisable faisant partie du premier polymère, ledit premier polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, avec un second polymère semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C, comportant i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette du second polymère, ledit second polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable, brillante et/ou non migrante et/ou non collante et/ou couvrante. Avantageusement, la composition est sous forme d'un solide brillant et/ou non collant et/ou couvrant. Il est possible de remplacer tout ou partie de ce second polymère par tout autre composé à haut point de fusion tel que décrit précédemment.

5

10

Exemple 1 : Polymère acide de point de fusion de 40°C

15

20

A la fin des deux coulées, on laisse agir 3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans le milieu réactionnel.

25

30

Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam, sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 38 000 et sa T_g de 38°C.

35

40

45

50

- Copolymère acrylate de stéaryle/NVP 95/5 à 60%

	en matière active dans le Parléam selon exemple 2	10,1 %
	- Copolymère acrylate de Béhényle/acide acrylique à 60%	
	en matière active dans le Parléam selon exemple 3	10,1 %
	- Pâte pigmentaire	17,7 %
5	- Isoparaffine hydrogénée (Parléam)	qsp 100 %

10 *Préparation* : On solubilise (ou dissout) les polymères dans une partie de l'huile, à 100°C, puis on ajoute les pigments broyés au préalable à l'aide d'un broyeur tricylindre avec une partie de la phase huileuse. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un barreau magnétique puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. La pâte pigmentaire contient 49 % de pigments (D & C Red n°7 + Yellow n°6 (laque d'aluminium) + dioxyde de titane), 7,5 % de stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) et 43,5 % de Parléam qui est une isoparaffine hydrogénée (6-8 moles d'isobutylène).

15 La pâte pigmentaire est obtenue à l'aide d'un disperseur-broyeur de type Dispermat et chauffage du parléam à 25 - 30°C pendant une trentaine de minutes. Elle est stable au moins 3 mois à température ambiante, c'est-à-dire qu'aucune sédimentation n'est observable même sous agitation.

20 On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 117 gf mesurée par la méthode du "fil à couper le beurre". Le rouge à lèvres obtenu est brillant, non collant et non migrant. Ceci a été confirmé par un test sensoriel en comparaison, par demi-lèvres avec un produit brillant de l'art antérieur Rouge Absolu de Lancôme. Le rouge à lèvres de l'invention a été jugé aussi brillant à l'application que celui de l'art antérieur pour

25 l'ensemble des testeurs, avec une migration beaucoup plus faible.

Exemple 6 : Formule de rouge à lèvres

	- Copolymère selon l'exemple 3	12,5 %
30	- Copolymère selon l'exemple 1	12,5 %
	- Pâte pigmentaire	17,7 %
	- Isoparaffine hydrogénée	qsp 100 %

35 La composition de la pâte pigmentaire est identique à celle de l'exemple 5.

40 Ce rouge à lèvres sous forme de stick a été réalisé comme dans l'exemple 5. Il est brillant, non collant et non migrant. Il a été jugé par un panel d'experts, en comparaison avec un rouge à lèvres de l'art antérieur Rouge Magnétique de Lancôme considéré comme peu migrant. Le rouge à lèvres de l'invention a été jugé plus brillant que Rouge Magnétique pour des propriétés de non-migration comparables.

45 Le rouge à lèvres de l'art antérieur Rouge Absolu et Rouge Magnétique ne contiennent pas de polymères semi-cristallins à bas de point de fusion, associés notamment à un composé cristallin ou semi-cristallin de haut point de fusion.

Exemple 7 : Formule de rouge à lèvres

50 Il se différencie de l'exemple 5 par l'emploi d'une cire de polyéthylène (Performalen 500 vendu par la société Petrolite) de point de fusion de 83°C à 1°C près, à la place du polymère de l'exemple 3. Les propriétés cosmétiques obtenues sont comparables à celles de la formule de l'exemple 5.

Exemple 8 : Formule de rouge à lèvres

- Engage 8400	10,0 %
- Copolymère de l'exemple 1	10,1 %
- Pâte pigmentaire	17,7 %
- Paraffine liquide hydrogénée	qsp 100 %

5

La pâte pigmentaire est identique à celle l'exemple 5.

La fabrication de ce rouge à lèvres en stick est identique à celle de l'exemple 5.

Exemple 9 : Formule de rouge à lèvres

10

Copolymère acrylate de stéaryle/acide acrylique (95/5) à 50% en matière active dans le Parléam	25 %
Copolymère acrylate de béhényle/N-vinyl pyrrolidone (95/5) à 62,5% en matière active dans le Parléam	25 %
- Solsperse 21000 (acide poly(12-hydroxystéarique))	2 %
- Pigments	8,66 %
- Isoparaffine hydrogénée	qsp 100 %

15

20

Préparation : on solubilise (ou dissout) les polymères dans une partie de l'huile, à 100°C, puis on ajoute les pigments qui ont été broyés au préalable à l'aide d'un mélangeur tri cylindre avec une partie de la phase huileuse. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un barreau magnétique puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. Les pigments sont conformes à l'exemple 5.

25

On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 227gf mesurée par la méthode du "fil à couper le beurre", non migrant, non collant, se déposant facilement sur les lèvres et donnant un dépôt satiné.

Exemple 10 : Formule de rouge à lèvres

30

Copolymère méthacrylate de béhényle/acide acrylique (95/5) à 50% dans le Parléam	25 %
Copolymère acrylate de béhényle/N-vinyl pyrrolidone (95/5) à 62,5% dans le Parléam	25 %
- Solsperse 21000 (acide poly(12-hydroxystéarique))	2 %
- Pigments	8,66 %
- Isoparaffine hydrogénée	qsp 100 %

35

40

Préparation : on solubilise (ou dissout) les polymères dans une partie de l'huile, à 100°C, puis on ajoute les pigments qui ont été broyés au préalable à l'aide d'un mélangeur tri cylindre avec une partie de la phase huileuse. L'ensemble est mélangé à l'aide d'un barreau magnétique puis coulé dans des moules de rouge à lèvres. Les pigments sont conformes à l'exemple 5.

45

On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 342gf mesurée par la méthode du "fil à couper le beurre", non migrant, non collant, se déposant facilement sur les lèvres et donnant un dépôt satiné.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition contenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère à bas point de fusion semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette polymérique dudit polymère, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, un composé cristallin ou semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C.
- 15 3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé cristallin ou semi-cristallin est un second polymère à haut point de fusion comportant i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette dudit second polymère, ledit second polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce le polymère à bas point de fusion et/ou celui à haut point de fusion ont une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 3 000 à 500 000 et mieux de 4 000 à 99 000.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion et/ou le composé à haut point de fusion sont solubles dans la phase grasse liquide à une température supérieure à leur température de fusion.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion a une température de fusion Pf_2 telle que $30^\circ\text{C} \leq Pf_2 < 50^\circ\text{C}$.
- 35 7. Composition selon l'une des revendications 2 à 6 caractérisée en ce que le composé à haut point de fusion a une température de fusion Pf_1 telle que $55^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 150^\circ\text{C}$ et de préférence $60^\circ\text{C} \leq Pf_1 \leq 130^\circ\text{C}$.
- 40 8. Composition selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion et/ou celui à haut point de fusion sont choisis parmi :
- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée,
- les polycondensats polyesters aliphatiques ou aromatiques et les copolyesters aliphatiques/aromatiques,
- 45 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable,
- leurs mélanges.
- 50 9. Composition selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisée en ce le polymère à bas point de fusion et/ou celui à haut point de fusion sont choisis parmi les homopolymères et copolymères comportant de 50 à 100% en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).

10. Composition selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion et/ou celui à haut point de fusion sont choisis parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) de formule X :

5



10

avec M représentant un atome du squelette polymérique

S représentant un espaceur

C représentant un groupe cristallisable

et leurs mélanges, avec « S-C » représentant une chaîne alkyle à au moins 11 atomes de carbone, éventuellement fluorée ou perfluorée.

11. Composition selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion et/ou celui à haut point de fusion sont choisis parmi les polymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, l'anhydride maléique et leurs mélanges.

12. Composition selon l'une des revendications 3 à 11, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion et/ou celui à haut point de fusion sont choisis parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁-C₁₅, les N alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

13. Composition selon l'une des revendications 3 à 12, caractérisée en ce que les polymères semi-cristallins sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile.

14. Composition selon l'une des revendications 3 à 12, caractérisée en ce que les polymères semi-cristallins sont des copolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec un monomère de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate, et leurs mélanges.

15. Composition selon l'une des revendications 2 à 14, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion et/ou le composé à haut point de fusion représentent de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 0,5 à 40 % et encore mieux plus de 10 %.

16. Composition selon l'une des revendications 2 à 15, caractérisée en ce que le composé à haut point de fusion et le polymère à bas point de fusion sont dans un rapport en poids allant de 90/10 à 10/90 et mieux de 40/60 à 60/40.

17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 80 %.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.
- 5 19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.
- 10 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.
21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.
- 15 22. Composition selon la revendication 20 ou 21, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 %.
- 20 23. Composition selon la revendication 21 à 22, caractérisée en ce que les pigments et les nacres sont introduits sous forme de pâte pigmentaire.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les parfums, les cires, les corps gras pâteux et leurs mélanges.
- 25 25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 10 %, en poids, de cire et/ou moins de 5 % en poids de charge matifiante, par rapport au poids total de la composition.
- 30 26. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide représente la phase continue de la composition.
- 35 27. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition est sous forme anhydre.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme coulée.
- 40 29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de déodorant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.
- 45 30. Rouge à lèvres contenant au moins une phase grasse liquide structurée par au moins un polymère à bas point de fusion, semi-cristallin à structure organique, solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ ou une séquence organique cristallisable faisant partie dudit squelette polymérique du polymère à bas point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable pour les lèvres.
- 50

- 5 31. Rouge à lèvres selon la revendication 30, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, un composé cristallin ou semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C.
- 10 32. Rouge à lèvres selon la revendication 31 caractérisé en ce que le composé cristallin est un second polymère semi-cristallin comportant i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette dudit second polymère, ledit second polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.
- 15 33. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.
- 20 34. Utilisation cosmétique d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à bas point de fusion semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette polymérique du polymère de bas point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable contenant au moins une phase grasse liquide continue, comme agent pour structurer, en l'absence de cire et/ou charge la phase grasse liquide continue sous forme d'un solide de dureté allant de 100 à 350 gf.
- 25 35. Utilisation cosmétique d'une quantité suffisante d'au moins un polymère semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C, comportant i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette du polymère de haut point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant une phase grasse liquide continue, comme agent pour structurer, en l'absence de cire et/ou de charge, la phase grasse liquide continue sous forme d'un solide de dureté allant de 100 à 350 gf.
- 30 36. Utilisation cosmétique d'une quantité suffisante d'au moins un polymère à bas point de fusion semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette du polymère à bas point de fusion, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable et contenant une phase grasse liquide, pour structurer la phase grasse liquide sous forme d'un solide brillant et/ou non collant et/ou couvrant.
- 40 37. Utilisation selon la revendication 36, caractérisée en ce que le polymère à bas point de fusion est utilisé en association avec, en outre, un second polymère semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C, comportant i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette du second polymère, ledit second polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.
- 50

38. Utilisation cosmétique de l'association d'un premier polymère semi-cristallin à structure organique solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 50°C, comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie
- 5 du squelette du premier polymère, ledit premier polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, avec un second polymère semi-cristallin à structure organique et à haut point de fusion, solide à température ambiante et ayant une température de fusion au moins égale à 50°C, comportant i) un squelette polymérique et
- 10 ii) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette du second polymère, ledit second polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, dans une composition notamment cosmétique contenant un milieu physiologiquement acceptable, brillante et/ou non migrante et/ou non collante et/ou couvrante.
- 15 39. Utilisation selon l'une des revendications 34 à 38, dans laquelle le rapport pondéral de polymère semi-cristallin à structure organique par rapport à la phase grasse liquide va de 0,20 à 0,50 et mieux de 0,25 à 0,45.



2824264

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 604273
FR 0106047

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 302 380 A (A. CASTROGIOVANNI ET AL.) 12 avril 1994 (1994-04-12) * colonne 1, ligne 44 - colonne 2, ligne 62; revendications 1-8; exemple 2 *	1	A61K7/00 A61K7/027 A61K7/031 A61K7/032
A	EP 1 034 776 A (L'ORÉAL) 13 septembre 2000 (2000-09-13) * page 3, ligne 9 - page 7, ligne 11; revendications 1-34 *	1-39	
D,X	WO 01 19333 A (LANDEC) 22 mars 2001 (2001-03-22) * page 3, ligne 15 - page 7, ligne 29; revendications 1-8 *	1	
D,X	US 5 519 063 A (J. MONDET ET AL.) 21 mai 1996 (1996-05-21) * colonne 6, ligne 10 - ligne 54; revendication 1; exemples F7,F8; tableau 1 *	1	
D,X	US 5 736 125 A (N.A. MORAWSKY ET AL.) 7 avril 1998 (1998-04-07) * colonne 5, ligne 1 - ligne 7; revendications 1-15; exemple 4 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 mars 2002		Willekens, G	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106047 FA 604273**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 19-03-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5302380	A	12-04-1994	AUCUN		
EP 1034776	A	13-09-2000	FR	2790385 A1	08-09-2000
			BR	0000686 A	26-12-2000
			CN	1266675 A	20-09-2000
			EP	1034776 A1	13-09-2000
			JP	2000290138 A	17-10-2000
WO 0119333	A	22-03-2001	WO	0119333 A1	22-03-2001
			US	2001018484 A1	30-08-2001
US 5519063	A	21-05-1996	FR	2679444 A1	29-01-1993
			AT	128026 T	15-10-1995
			CA	2090864 A1	26-01-1993
			DE	69204978 D1	26-10-1995
			DE	69204978 T2	23-05-1996
			EP	0550745 A1	14-07-1993
			ES	2078750 T3	16-12-1995
			WO	9301797 A1	04-02-1993
			JP	3228511 B2	12-11-2001
			JP	6501957 T	03-03-1994
US 5736125	A	07-04-1998	AU	716399 B2	24-02-2000
			AU	5822998 A	03-08-1998
			BR	9804762 A	25-01-2000
			CA	2248699 A1	16-07-1998
			EP	0893984 A1	03-02-1999
			JP	2000507273 T	13-06-2000
			NO	984147 A	10-11-1998
			WO	9830194 A2	16-07-1998

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.